

**Summary of
DE 41 36 779 A1**

The invention refers to a device for a simultaneous detection of different gases. The device comprises a plurality of electrochemically free electrode measurement cells having a common electrolyte. There is provided plurality of working electrodes having a common counter electrode and a common reference electrode. For measurement there is provided a potentiostatic detection circuit by which the potentials and the working electrodes are predetermined and regulated. The concentrations of the gases to be measured are correlated with current signals which are measured with current measurement devices.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 41 36 779 A 1

⑤1 Int. Cl.⁵:
G 01 N 27/403
G 01 N 27/30

②1 Aktenzeichen: P 41 36 779.0
②2 Anmeldetag: 8. 11. 91
④3 Offenlegungstag: 13. 5. 93

DE 41 36 779 A 1

⑦1 Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

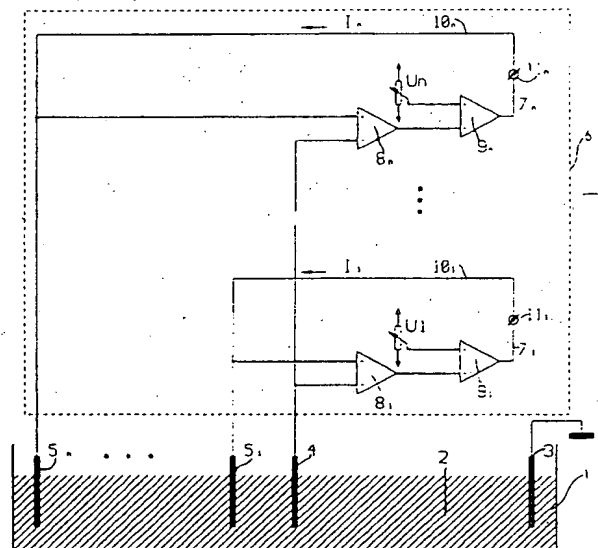
⑦2 Erfinder:
Braden, Christoph, Dipl.-Phys. Dr., 5000 Köln, DE;
Déprez, Jacques, 5020 Frechen, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 35 04 401 C2
DE 39 91 157 A1
DE 35 26 348 A1
DE 24 35 813 A1

⑤4 Vorrichtung zum simultanen Nachweis verschiedener Gaskomponenten

⑤7 Die Vorrichtung zum simultanen Nachweis verschiedener Gaskomponenten umfaßt eine Vielzahl von elektrochemischen Dreielektrodenmeßzellen mit einem gemeinsamen Elektrolyt, die durch eine Vielzahl von Arbeitselektroden mit einer gemeinsamen Gegenelektrode und einer gemeinsamen Bezugselektrode gebildet werden. Die Meßwertbildung erfolgt mit Hilfe einer potentiostatischen Auswerteschaltung, die auch die Potentiale an den Arbeitselektroden einregelt und vorgibt. Die mit den zu messenden Gaskonzentrationen korrelierten Stromsignale werden mit Hilfe von Strommeßgeräten 11...11_n in den Leitungen zu den Arbeitselektroden 5₁...5_n angezeigt. Wesentlich ist dabei, daß sämtliche Dreielektrodenmeßzellen eine gemeinsame Gegenelektrode 3 und eine gemeinsame Bezugselektrode 4 haben und, daß die potentiostatische Auswerteschaltung 6 Regelkreise 7₁...7_n enthält, die die Potentiale der Arbeitselektroden 5₁...5_n, bezogen auf die Bezugselektrode 4, einzeln und unabhängig voneinander konstant halten.



DE 41 36 779 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung geht aus von einer Vorrichtung zum simultanen Nachweis verschiedener Gaskomponenten mit einer Vielzahl von elektrochemischen Dreielektrodenmeßzellen (Arbeitselektrode-Gegenelektrode-Bezugselektrode) mit einem gemeinsamen Elektrolyt und einer potentiostatische Auswerteschaltung zur Vorgabe und Kegelung unterschiedlicher Potentiale an den Arbeitselektroden und zur Messung der elektrochemisch erzeugten, mit den einzelnen Gaskonzentrationen korrelierten elektrischen Signale.

Potentiostatische Dreielektroden Sensoren sind weit verbreitet zur Messung von Gasen im Spurenbereich bis hin zu Untersuchungen an reinen Gasen. Diese Gassensoren sind in der Regel reproduzierbar, empfindlich und für eine Vielzahl von verschiedenen Gasen realisierbar. Die Selektivität kann durch die Wahl des Katalysators an der Meßelektrode, des Elektrolyts und des Potentials an der Meßelektrode (Arbeitselektrode) beeinflusst werden. Jedoch lassen sich nicht alle Querempfindlichkeiten gleichzeitig ausschalten. Vielmehr muß in der Praxis von Anwendungsfall zu Anwendungsfall ein Kompromiß zwischen der Empfindlichkeit und der Unterdrückung von Querempfindlichkeit gegenüber störenden anderen Gasen gefunden werden.

Als Alternative bietet sich an, mehrere Sensoren zu einem Sensor-Array zusammenzufassen und die unterschiedlichen Empfindlichkeiten für die gesuchte Meßkomponente und die störenden Querkomponenten bei der Meßwertverarbeitung zu benutzen. Durch Berücksichtigung aller Sensorsignale läßt sich dann die Zusammensetzung des Gases bestimmen (Mustererkennung). Derartige Sensor-Arrays wurden schon auf der Basis von Leitfähigkeits-Festkörper-Gassensoren realisiert.

Ein elektrochemischer Multielektroden-Sensor, bei dem das Gas durch hintereinander angeordnete elektrochemische Meßzellen strömt, ist in DE 24 35 813 beschrieben. Die Meßzellen sind über ein mit den Elektroden verbundenes Widerstandsnetzwerk derart miteinander verknüpft, daß in jeder Zelle nur eine einem bestimmten Schadstoff zugeordnete Meßspannung gebildet wird. Voraussetzung ist dafür, daß in jeder Stufe eine vollständige Reaktion erfolgt, so daß längere Verweilzeiten und damit auch längere Totzeiten bei der Messung in Kauf genommen werden müssen. Das zugrundeliegende Meßprinzip bedingt ferner, daß sämtliche Elektroden für jede Meßzelle separat herausgeführt sind. Diese Eigenschaften stehen der Forderung nach einem einfach aufgebauten, kompakten elektrochemischen Multielektroden-Sensor entgegen.

Außerdem müssen Temperaturunterschiede und unterschiedliche Anströmungen bei den einzelnen Meßzellen berücksichtigt werden.

Ferner sind aus US 43 15 753 und EP 00 64 337 potentiostatische Vierelektroden-Sensoren zur Messung spezieller Gassysteme bekannt. Es besteht jedoch keine Möglichkeit, die Potentiale der Arbeitselektroden unabhängig voneinander zu wählen. Damit entfällt ein wesentlicher Freiheitsgrad zur individuellen Optimierung der Selektivitäten. Davon abgesehen, ist bei diesem Stand der Technik zum Teil auch eine aufwendige Gasführung erforderlich.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, mehrere Gaskomponenten gleichzeitig und unabhängig voneinander mit Hilfe eines elektrochemischen Multielektroden-Sensors zu messen, wobei im Hinblick auf eine Optimierung der Selektivität für den Nachweis der einzel-

nen Gaskomponenten vollkommene Freiheit bei der Festlegung des Elektrodenpotentials, der Auswahl des Elektrodenmaterials einschließlich katalytischer Zusätze und der Verwendung geeigneter Gasfilter und Gasdiffusionsbarrieren herrscht.

Diese Aufgabe wird bei einem elektrochemischen Sensor mit einer Vielzahl von Dreielektrodenmeßzellen erfindungsgemäß dadurch gelöst,

- a) daß die Dreielektrodenmeßzellen durch eine Vielzahl von Arbeitselektroden mit einer gemeinsamen Gegenelektrode und einer gemeinsamen Bezugselektrode gebildet werden, die mit demselben Elektrolyt in Verbindung stehen,
- b) daß eine potentiostatische Auswerteschaltung Regelkreise enthält, die die Potentiale der Arbeitselektroden, bezogen auf die Bezugselektrode, einzeln und unabhängig voneinander konstant halten
- c) und daß die Auswerteschaltung Mittel zur Erfassung der in die Arbeitselektroden fließenden, mit den Gaskonzentrationen korrelierten elektrischen Stromsignale aufweist.

Vorzugsweise besteht ein Regelkreis in der potentiostatischen Auswerteschaltung jeweils aus zwei in Kaskade geschalteten Operationsverstärkern, wobei der erste Verstärker die Potentialdifferenz zwischen einer Arbeitselektrode und der gemeinsamen Bezugselektrode hochohmig abgreift und der zweite Verstärker diese Potentialdifferenz am Ausgang des ersten Verstärkers mit einem voreingestellten Sollwert U_n vergleicht und den vom Ausgang des zweiten Verstärkers zur Arbeitselektrode fließenden Strom I_n so nachregelt, daß die Abweichung vom Sollwert U_n minimiert wird. Die Ströme I_n , die sich bei dieser Regelung an den verschiedenen Arbeitselektroden einstellen, sind die Meßwerte für die Gaskonzentrationen der an den Arbeitselektroden eintreffenden Gaskomponenten.

Vorzugsweise wird ein flüssiger Elektrolyt verwendet. Die Arbeitselektroden werden vorteilhaft in Form von räumlich getrennten Meßfeldern auf der einen Oberfläche des Elektrolyten untergebracht, während die gemeinsame Gegenelektrode und die gemeinsame Bezugselektrode auf der gegenüberliegenden Seite des Elektrolyten angeordnet sind. Auf diese Weise läßt sich besonders gut ein kompakter elektrochemischer Multielektroden-Sensor realisieren.

Die Empfindlichkeit einer Arbeitselektrode für ein bestimmtes Gas und damit die Empfindlichkeit eines Meßfeldes für eine bestimmte Gaskomponente, ist in bekannter Weise vom Elektrodenmaterial und vom Elektrodenpotential abhängig und kann damit über das Elektrodenpotential eingestellt werden. Weiterhin kann die Selektivität eines Meßfeldes durch katalytische Aktivierung der Arbeitselektrode und durch Vorschaltung von gasspezifischen Filtern verbessert werden. Ferner kann die Empfindlichkeit einer Meßzelle durch Blenden oder Diffusionsmembranen unterschiedlich eingestellt werden. Ein Multielektroden-Sensor mit unterschiedlichen Empfindlichkeiten der einzelnen Meßfelder erlaubt grundsätzlich eine Mustererkennung und damit die Identifizierung von bestimmten Gasgemischen.

Mit der Erfindung werden folgende Vorteile erzielt:

- Gegenüber den bisher bekannten elektrochemischen Mehrelektroden-Sensoren kann aufgrund der raumsparenden Bauweise eine deutliche Volumenreduzierung erreicht werden, da Bezugselek-

trode, Gegenelektrode, Elektrolyt und das gesamte Sensorgehäuse für alle Arbeitselektroden gemeinsam genutzt werden.

— Bei Verwendung eines Festkörperelektrolyts ergibt sich eine weitere Volumenreduzierung, wenn der Sensor in Hybridtechnik gefertigt wird.

— Alle Arbeitselektroden werden bei identischen Temperatur-, Druck- und Anströmungsbedingungen betrieben. Auf diese Weise können Störeinflüsse, die auf unterschiedliche Schwankungen dieser Parameter zurückzuführen sind, vermieden werden.

— Alle Meßsignale an den Arbeitselektroden (Arbeitselektrodenströme I_n) beziehen sich auf dieselbe Bezugslektrode und denselben Elektrolyten, so daß Potentialdrifts der Bezugslektrode erkannt und gegebenenfalls kompensiert werden können.

— Mit dem erfindungsgemäßen Multielektroden-Sensor kann man ein zyklisch voltammetrisches Diagramm (Voltamogramm) mit sehr hoher Auflösung (entsprechend der Anzahl der Arbeitselektroden) momentan und simultan statisch aufnehmen, wohingegen man bei der klassischen zyklischen Voltammetrie selbst bei sehr langsamen Messungen (Geschwindigkeiten bis zu 1 mV/min) nur dynamische Grenzwerte erhält.

— Der erfindungsgemäße Multielektroden-Sensor läßt ferner eine gezielte Unterdrückung von Querempfindlichkeiten gegenüber anderen unerwünschten Gaskomponenten zu.

— Da die einzelnen Arbeitselektroden vollkommen unabhängig voneinander potentiostatisch betrieben werden, besteht vollkommene Freiheit bei der Wahl und Einstellung des Elektrodenpotentials, der Auswahl der Katalysatoren an den Arbeitselektroden, der Vorschaltung von gasspezifischen Filtern, so daß die einzelnen Meßzellen mit optimaler Selektivität an das Meßproblem angepaßt werden können.

— Das zu untersuchende Gas steht gleichzeitig an allen Arbeitselektroden an, da die Gaswege gleich sind. Dadurch können unterschiedliche Ansprechzeiten, die auf verschiedene Strömungswege oder Diffusionsstrecken bei den einzelnen Gaskomponenten zurückzuführen sind, vermieden werden.

— Grundsätzlich bestehen bei dem erfindungsgemäßen Multielektroden-Sensor hinsichtlich des Nachweises bestimmter Gaskomponenten oder eines bestimmten Gemisches keine Einschränkungen. So können z. B. feste, flüssige, anorganische oder organische Elektrolyten verwendet werden.

Im folgenden wird ein Ausführungsbeispiel der Erfindung anhand von Zeichnungen näher erläutert. Es zeigt

Fig. 1 den prinzipiellen Aufbau eines Multielektroden-Sensors mit einer Vielfach-Potentiostatenschaltung zur Regelung der Arbeitselektroden, Potentiale und Messung der in die Arbeitselektroden fließenden Ströme.

Fig. 2 die praktische Ausführung eines Multielektroden-Sensors,

Fig. 3a—3c Ausführungen des Multielektroden-Sensors mit zwei, drei und vier Meßfeldern auf der Gasseite eines flüssigen Elektrolyten,

Fig. 4—6 verschiedene Meßbeispiele zur Erläuterung des Einflusses des Arbeitselektrodenpotentials auf die Selektivität,

Fig. 7 den zeitlichen Verlauf des Meßsignales (Re-

sponse-Kurve) an zwei Meßfeldern bei einem Multielektroden-Sensor gemäß Fig. 1 bei Begasung mit Cl_2 und HCl und

Fig. 8 die Response-Kurven bei demselben Multielektroden-Sensor bei der Begasung mit Cl_2 und HCl .

In Fig. 1 ist der Multielektroden-Sensor mit dem Gehäuse 1, dem Meßzellenelektrolyt 2 und den Elektroden nur schematisch dargestellt. Die Gegenelektrode 3, die Bezugslektrode 4 und die Arbeitselektroden $5_1, 5_n$ tauchen in den Elektrolyt 2 ein. Es können z. B. bis zu acht Arbeitselektroden ($n = B$) vorgesehen werden. Dabei bildet jede Arbeitselektrode 5_n mit der gemeinsamen Gegenelektrode 3 und der gemeinsamen Bezugslektrode 2 einen Dreielektroden-Sensor.

Die Auswerteschaltung 6 besteht aus n über die gemeinsamen Elektroden 3 und 4 miteinander gekoppelten potentiostatischen Regelkreise $7_1, 7_n$. Jeder Regelkreis besteht aus zwei in Kaskade geschalteten Operationsverstärkern 8_n und 9_n . Mit Hilfe des ersten Verstärkers 8_n wird jeweils hochohmig die Potentialdifferenz zwischen einer Arbeitselektrode 5_n und der gemeinsamen Bezugslektrode 4 gemessen. Diese Differenz wird vom zweiten Verstärker 9_n am Ausgang des ersten Verstärkers 8_n mit dem jeweils eingestellten Sollwert U_n verglichen und der Strom durch die Rückkopplungselektrode 5_n führende Rückkopplungsleitung 10_n automatisch so nachgeregt, daß die Abweichung vom Sollwert U_n (Regelabweichung) minimiert wird. Die Sollwerte U_n und damit die Potentiale an den Arbeitselektroden 5_n können individuell und unabhängig voneinander eingestellt werden. Die Ströme I_n durch die Rückkopplungsleitungen 10_n fließen von den Arbeitselektroden 5_n durch den Elektrolyt 2 zu der gemeinsamen, geerdeten Gegenelektrode 3 ab. Da die Potentiale zwischen den Arbeitselektroden 5_n und der gemeinsamen Bezugslektrode 4 hochohmig gemessen werden und die gemeinsame Gegenelektrode 3 geerdet ist, arbeiten die einzelnen Potentiostatenstufen 7_n (potentiostatische Regelkreise) unabhängig voneinander. Die mit Hilfe der Anzeigergeräte $11_1, 1_n$ in den Rückkopplungsleitungen $10_1, 10_n$ gemessenen Ströme I_1, I_n sind ein direktes Maß für die an den Arbeitselektroden $5_1, 5_n$ umgesetzten Gasmengen. Anstelle der Anzeigergeräte $11_1, 11_n$ können auch andere Mittel zur Erfassung der in die Arbeitselektroden $5_1, 5_n$ fließenden Ströme z. B. elektronische Speicher, eingesetzt werden. Dabei wird das zu messende Gas gleichzeitig allen Arbeitselektroden $5_1, 5_n$ angeboten.

Fig. 2 zeigt die praktische Ausführung eines elektrochemischen Multielektroden-Sensors. Der Elektrolyt 12 besteht hier aus einer wäßrigen Elektrolytlösung (50%ig H_2SO_4), der von dem Gehäuse 13 umschlossen ist. Das untere Ende wird durch die Gegenelektrode 14 und die Bezugslektrode 15 (z. B. eine Pt/Luft-Elektrode) abgegrenzt. Die Gegenelektrode 14 und die Bezugslektrode 15 sind über die Anschlüsse 16, 17 herausgeführt.

Am oberen Ende sind zwei Arbeitselektroden 18_1 und 18_2 angeordnet, die mit den Zuleitungen 19 und 20 verbunden sind.

Die Arbeitselektroden sind an ihrer Außenseite, d. h. zur Gasseite hin, mit einer Diffusionsmembran 26 versehen. Über der Diffusionsmembran 26, die z. B. aus einer PTFE-Folie besteht, befindet sich ein gasdurchlässiger Abstandshalter 25, auf dem zur Einstellung und Anpassung der Empfindlichkeit Blenden 24_1 und 24_2 angeordnet sind. Die mit dem Elektrolyt 12 in Verbindung stehende Innenfläche der Arbeitselektroden $18_1, 18_2$ kann

katalytisch aktiviert sein. Die Auswahl geeigneter Katalysatoren, um die elektrochemische Reaktion an der Grenzfläche Arbeitselektrode/Elektrolyt gegenüber einer bestimmten Gaskomponente selektiv zu beeinflussen, ist Stand der Technik. Die Empfindlichkeit des Multielektroden-Sensors kann mit Hilfe einer vorgeschalteten Blende 21 dem jeweiligen Meßproblem angepaßt werden.

Wie in Fig. 3a dargestellt, werden durch die Arbeitselektroden 18₁ und 18₂ auf der Oberfläche des Elektrolyten 12 halbkreisförmige Meßfelder 22₁ und 22₂ gebildet, die durch einen Spalt 23 voneinander getrennt sind. Die Fig. 3b und 3c zeigen Ausführungsbeispiele für eine Sensoroberfläche mit drei bzw. vier sektorförmigen Meßfeldern für verschiedene Gaskomponenten. Zur Verbesserung der Selektivität können den Meßfeldern unterschiedliche gasspezifische Filter vorgeschaltet werden. Die Sensorkonstruktion gemäß den Fig. 2 und 3 ermöglicht einen raumsparenden und kompakten Aufbau des Multielektroden-Sensors.

Beispiel 1

Als Beispiel wird das System Au/H₂SO₄ beschrieben, für das in Fig. 4 die potentialabhängige Empfindlichkeit für die Messung verschiedener Gase mit Hilfe einer klassischen zyklischen Voltametrie gezeigt ist. Es wird eine PTFE-Goldpulver-Gasdiffusionselektrode verwendet. Der Elektrolyt besteht aus 0,5 m Schwefelsäure. Die Messungen werden bei Zimmertemperatur und bei einer Testgasströmung von 5 l/h durchgeführt. Das Diagramm zeigt quasi stationäre Strom-Spannungskurven für die Gaskomponenten NO, SO₂, NO₂, HCl, Cl₂ und H₂S. Das sogenannte Grundbild (dick ausgezogene Kurve) wird bei reiner Luft aufgenommen. Das Potential wird gegen eine reversible H₂-Elektrode im Elektrolyt gemessen. Aus diesem mit Hilfe eines Standard-Dreielektroden-Sensors gemessenen Diagramms kann jeweils ein günstiges gasspezifisches Elektrodenpotential bestimmt werden. Bei der Festlegung des Potentials geht man in der Regel einen Kompromiß ein zwischen der gewünschten Empfindlichkeit und den zu unterdrückenden Querempfindlichkeiten. Der erfindungsgemäße Multielektroden-Sensor schafft die Voraussetzungen, daß einzelne Arbeitselektroden jeweils bei den günstigsten Potentialen betrieben werden. Beispielsweise werden die Potentiale auf 1,2 V zur NO-Messung, 1,1 V zur SO₂-Messung und 1 V zur NO₂-Messung eingestellt. Da erfahrungsgemäß die Meßempfindlichkeit für alle Meßkomponenten ausreichend hoch ist, bedeutet der durch eine Verkleinerung der Meßelektrodenoberfläche entsprechend den Meßfeldern 22 (Fig. 3a bis 3c) hervorgerufene Empfindlichkeitsverlust keine Einschränkung. Die gemessenen Ströme können zum direkten Nachweis der einzelnen detektierten Gase benutzt werden. Außerdem kann man durch die parallele Messung mehrerer Komponenten die Querempfindlichkeit einer oder mehrerer Hauptkomponenten rechnerisch korrigieren.

Beispiel 2

Fig. 5a zeigt die Abhängigkeit der Meßströme von einer vorgegebenen HCl-Konzentration für einen Multielektroden-Sensor mit nur zwei Arbeitselektroden. Beide Arbeitselektroden bestehen aus Gold. Die erste Arbeitselektrode wird bei einem Potential von 150 mV und die zweite Arbeitselektrode bei 0 mV gegen eine Pt/Luft-Elektrode in einem Schwefelsäureelektrolyt be-

trieben. Man erkennt, daß die erste Arbeitselektrode empfindlicher auf HCl reagiert. Fig. 5b zeigt die Meßströme desselben Multielektroden-Sensors gegen eine fest eingestellte Cl₂-Konzentration. Aufgrund der unterschiedlichen Arbeitselektrodenpotentiale zeigt hier die zweite Arbeitselektrode eine höhere Empfindlichkeit gegenüber Cl₂ als die erste Arbeitselektrode.

Die Selektivität kann in bekannter Weise dadurch erhöht werden, daß als Arbeitselektroden katalytisch wirksame Materialien eingesetzt werden. So kann zum Beispiel mit Hilfe einer Ruthenium-Schwarz-Arbeitselektrode, die mit einem Elektrodenpotential von 0,6 V gegen die reversible Wasserstoffelektrode betrieben wird, unter einer Platinarbeitselektrode, die auf ein Potential von 1,1 V eingestellt ist, mit Schwefelsäure als Elektrolyt ein Sensor zur simultanen und unabhängigen Messung von NO₂ und CO realisiert werden.

Beispiel 3

Als letztes Beispiel wurde das Zeitverhalten und die Querempfindlichkeit eines Multielektroden-Sensors gemäß Fig. 1 für die Gase Cl₂ und HCl untersucht. Die beiden Arbeitselektroden bestehen dabei aus Goldpulver-Diffusionselektroden. Als Bezugselektrode und Gegenelektrode wurden Platin-Schwarz-Diffusionselektroden verwendet. Der Elektrolyt bestand aus 50%iger Schwefelsäure.

Das Potential für die chlorempfindliche Arbeitselektrode wurde auf 1000 mV und für die HCl-empfindliche Arbeitselektrode auf 1150 mV eingestellt. In Fig. 7 sind die als Funktion der Zeit simultan registrierten Verläufe der Meßsignale an der Cl₂-Arbeitselektrode und der HCl-Arbeitselektrode bei einer Begasung des Multielektroden-Sensors mit 5 ppm Cl₂ dargestellt, wobei das Testgas mit einem Mengenstrom von 5 l/h zugeführt wurde. Die Cl₂-Arbeitselektrode zeigt ein signifikantes Meßsignal, während die HCl-Arbeitselektrode nur eine geringe Querempfindlichkeit aufweist.

Fig. 8 zeigt in analoger Weise die Response-Kurven für die HCl-Begasung desselben Multielektroden-Sensors. Im übrigen wird mit den gleichen Bedingungen gearbeitet, wie bei dem Versuch nach Fig. 7. In diesem Fall zeigt die HCl-Arbeitselektrode ein signifikantes Meßsignal, während umgekehrt die Cl₂-Arbeitselektrode eine geringe Querempfindlichkeit aufweist.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zum simultanen Nachweis verschiedener Gaskomponenten mit einer Vielzahl von elektrochemischen Dreielektrodenmeßzellen (Arbeitselektrode-Gegenelektrode-Bezugselektrode) mit einem gemeinsamen Elektrolyt und einer potentiostatischen Auswerteschaltung zur Vorgabe und Regelung der Potentiale an den Arbeitselektroden und zur Messung der elektrochemisch erzeugten, mit den einzelnen Gaskonzentrationen korrelierten elektrischen Signale, **dadurch gekennzeichnet,**

a) daß die Dreielektrodenmeßzellen durch eine Vielzahl von Arbeitselektroden mit einer gemeinsamen Gegenelektrode (3) und einer gemeinsamen Bezugselektrode (4) gebildet werden

b) daß die potentiostatische Auswerteschaltung (6) Regelkreise (7₁ 7_n) enthält, die die Potentiale der Arbeitselektroden (5₁ 5_n), bezogen

auf die Bezugsselektrode (4) einzeln und unabhängig voneinander konstant halten

c) und daß die Auswerteschaltung (6) Mittel (11₁, 11_n) zur Erfassung der in die Arbeitselektroden (5₁, 5_n) fließenden, den Gaskonzentrationen entsprechenden Stromsignale (I₁, I_n) aufweist.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Regelkreis (7_n) jeweils aus zwei in Kaskade geschalteten Operationsverstärkern (8_n und 9_n) besteht, wobei der erste Verstärker (8_n) die Potentialdifferenz zwischen einer Arbeitselektrode A_n und der Bezugsselektrode (4) hochohmig abgreift und der zweite Verstärker (9_n) diese Potentialdifferenz am Ausgang des ersten Verstärkers (8_n) mit einem voreingestellten Sollwert U_n vergleicht und den vom Ausgang des zweiten Verstärkers (9_n) zur Arbeitselektrode (5_n) fließenden Strom I_n so nachregelt, daß die Abweichung vom Sollwert U_n minimiert wird.

3. Vorrichtung nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt (12) aus einer Elektrolyt-Lösung besteht und die Arbeitselektrode (18₁, 18₂) in Form von räumlich getrennten Meßfeldern (22₁, 22₂) auf einer gemeinsamen Membran den Elektrolyt zur Gasseite hin begrenzen, während die Gegenelektrode (14) und die Bezugsselektrode (15) auf der gegenüberliegenden Seite des Elektrolyten (12) angeordnet ist.

4. Vorrichtung nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß den Arbeitselektroden (5_n, 18₁, 18₂) bzw. den Meßfeldern (22) gasspezifische Filter vorgeschaltet sind.

5. Vorrichtung nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Arbeitselektroden (5_n, 18₁, 18₂) entsprechend den zu messenden Gaskomponenten in unterschiedlicher Weise katalytisch aktiviert sind.

6. Vorrichtung nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßempfindlichkeit der Arbeitselektroden (5_n, 18₁, 18₂) durch Vorschaltung von Blenden (24₁, 24₂) oder Diffusionsmembranen (26) unterschiedlich einstellbar ist.

7. Vorrichtung nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Messung von HCl und Cl der Elektrolyt aus wäßriger Schwefelsäure und die Arbeitselektroden aus Gold bestehen.

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

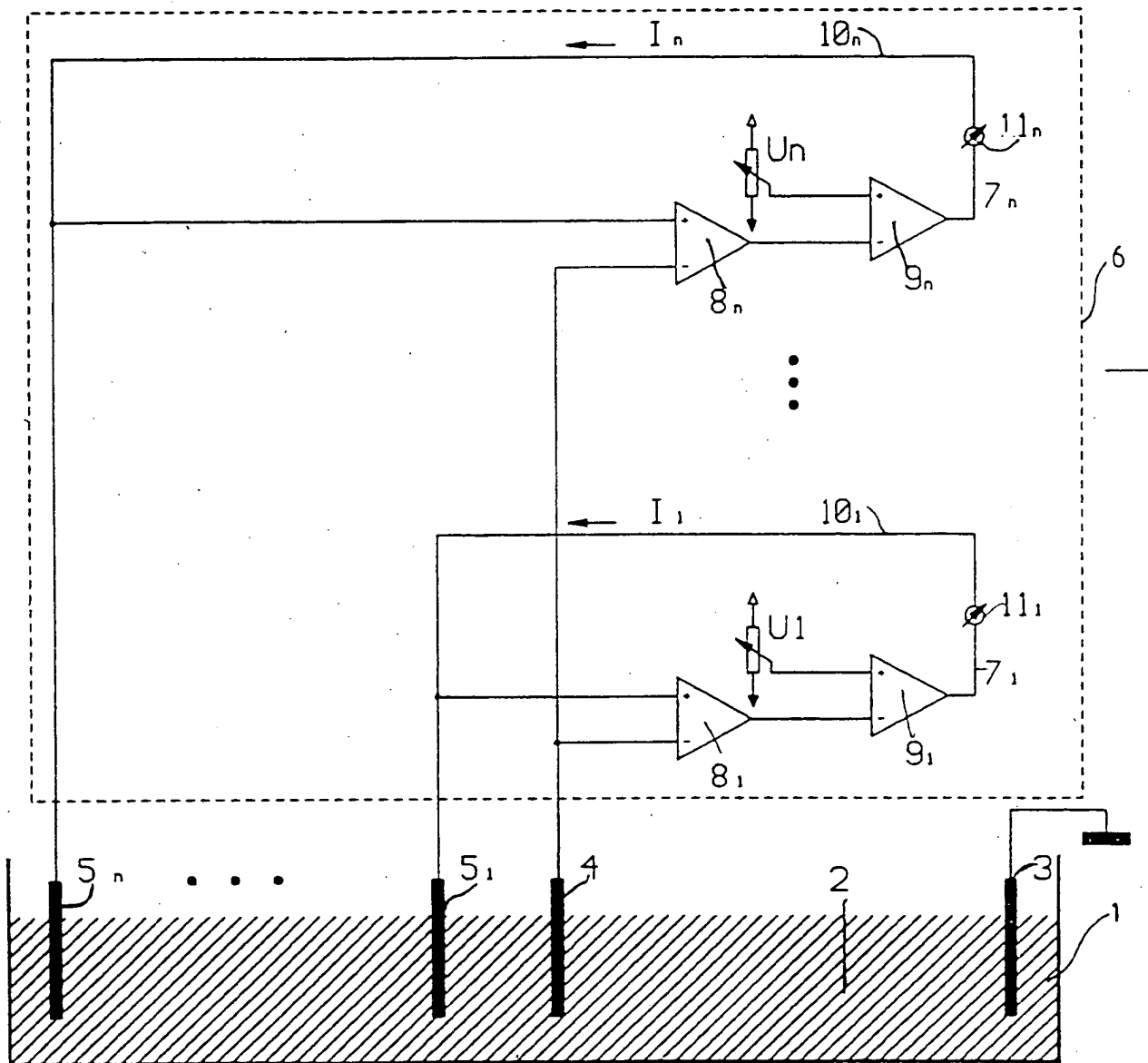


FIG.1

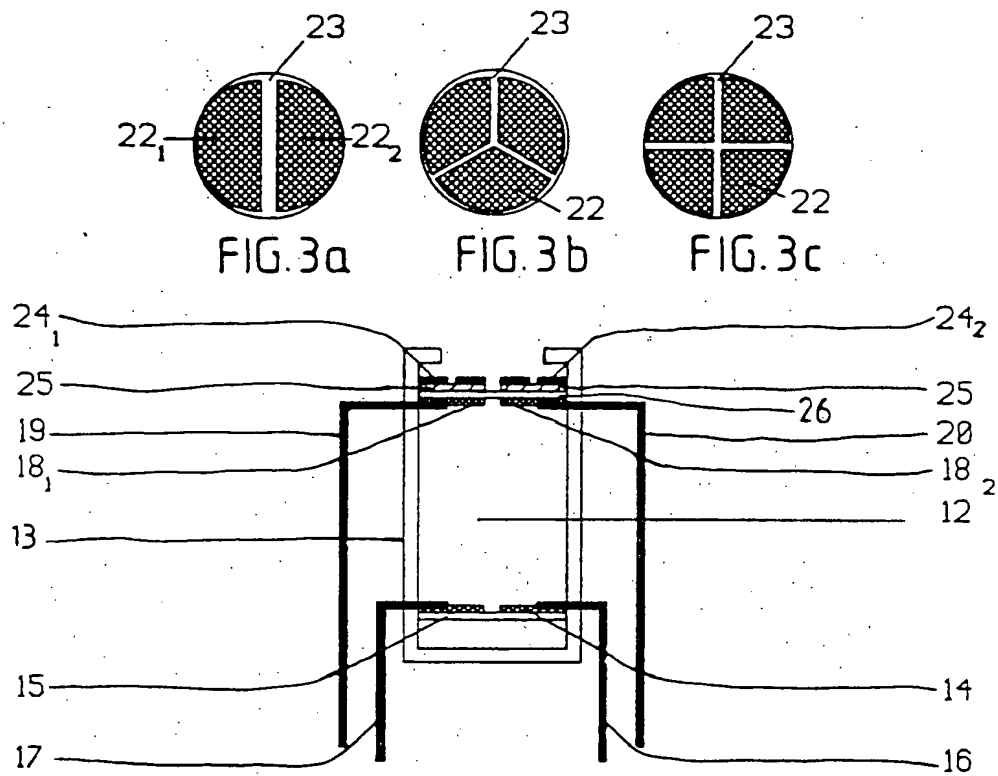


FIG. 2

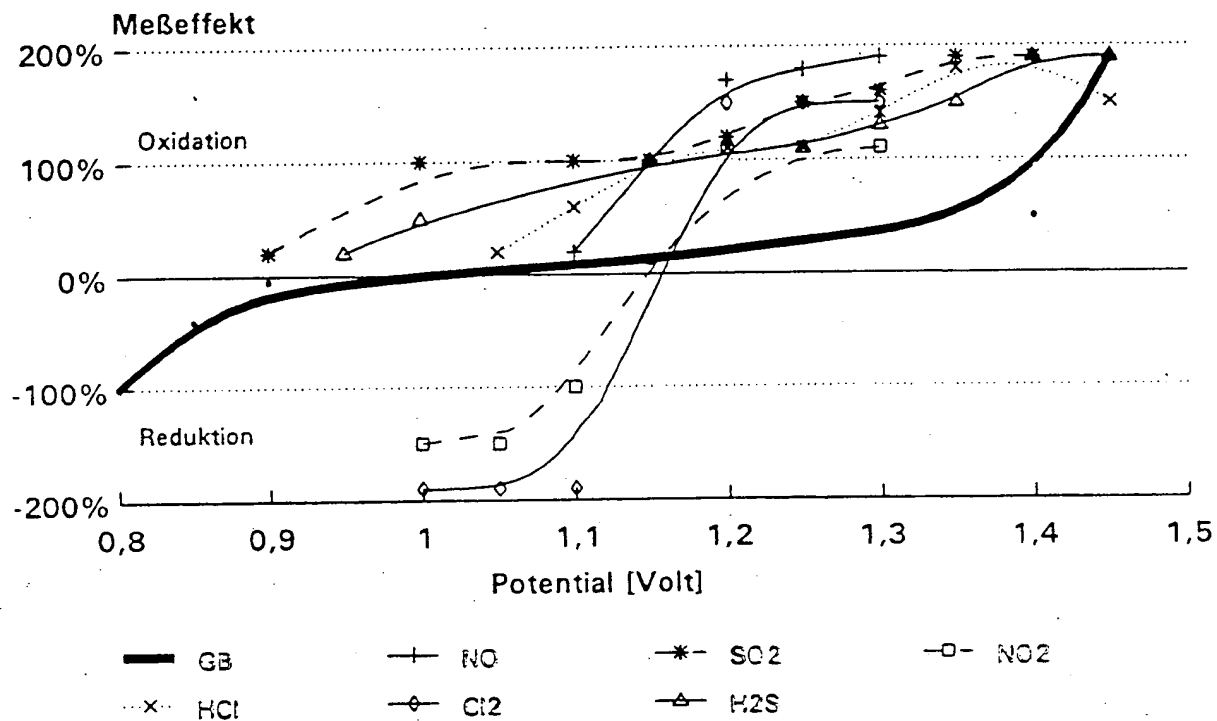


FIG.4

Cl₂-Begasung

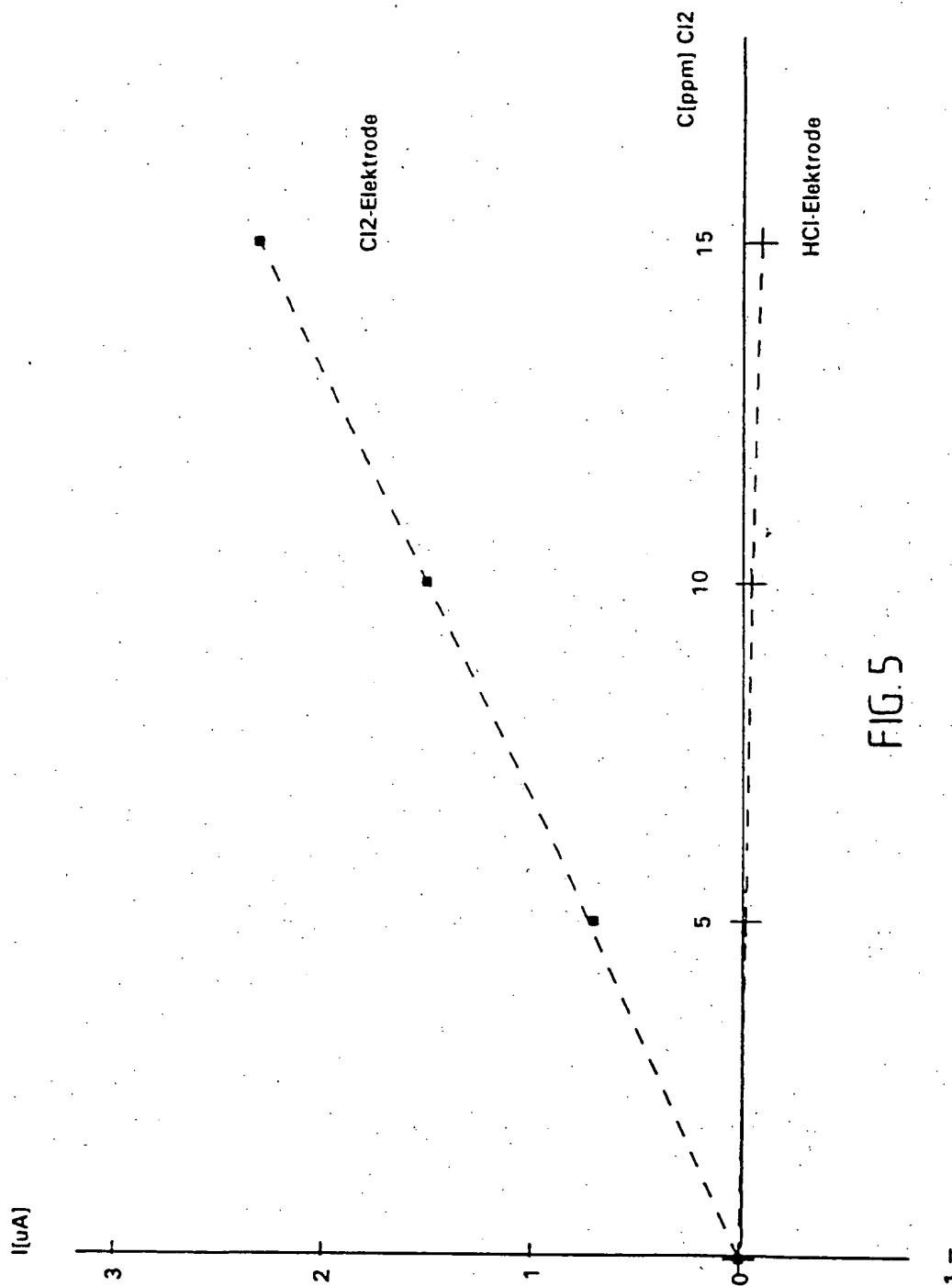
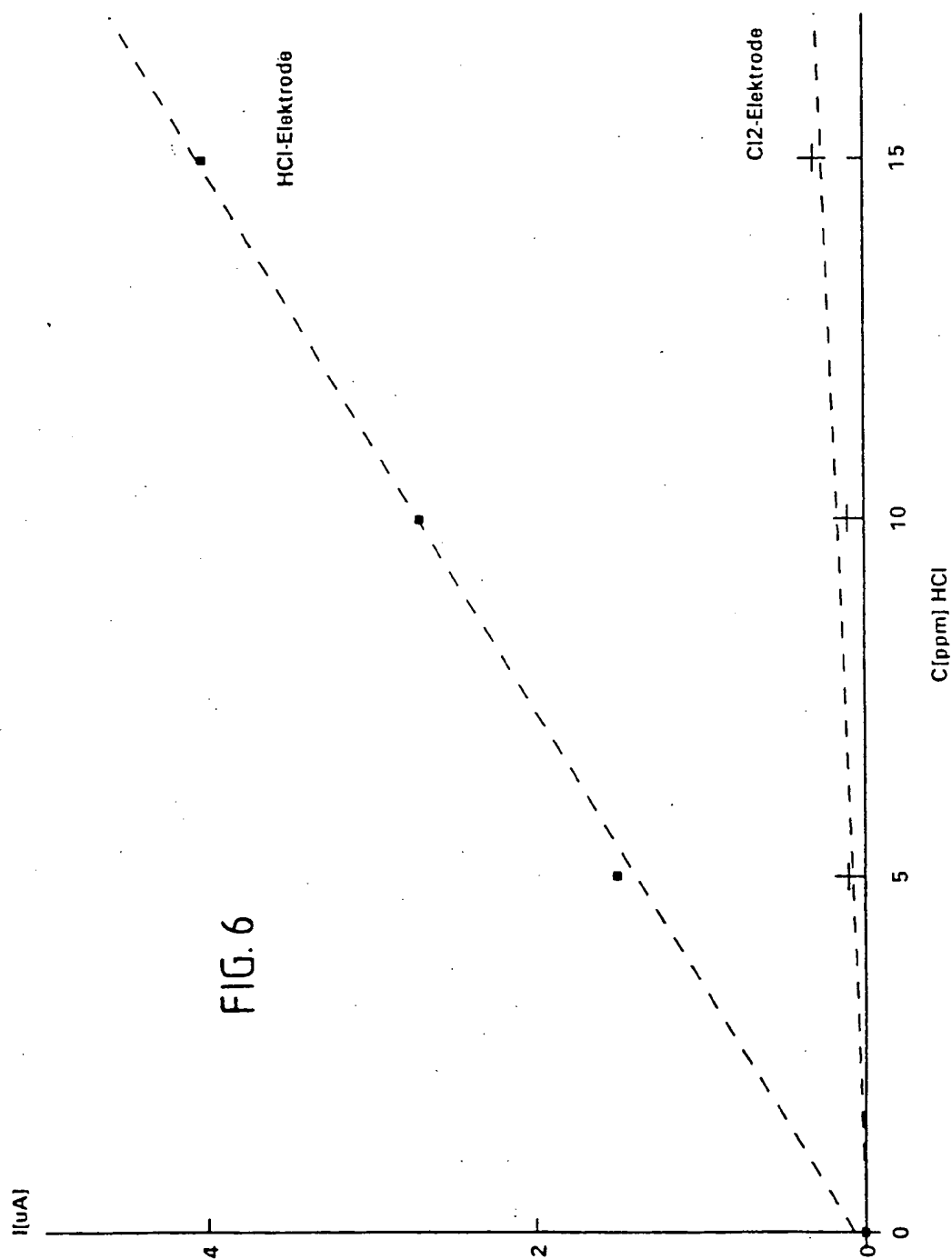


FIG. 5

HCl Begasung



Begasung mit Cl₂

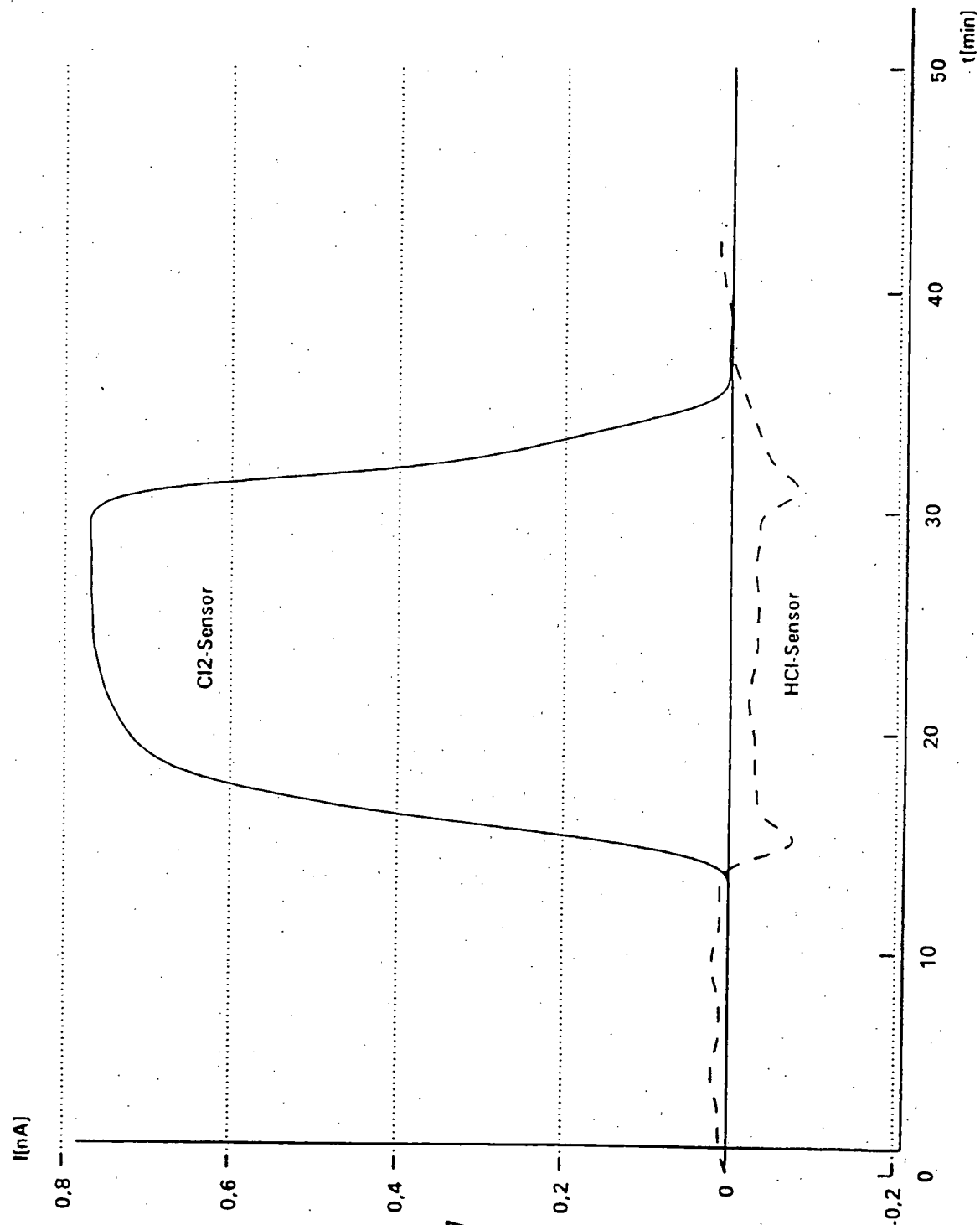


FIG.7

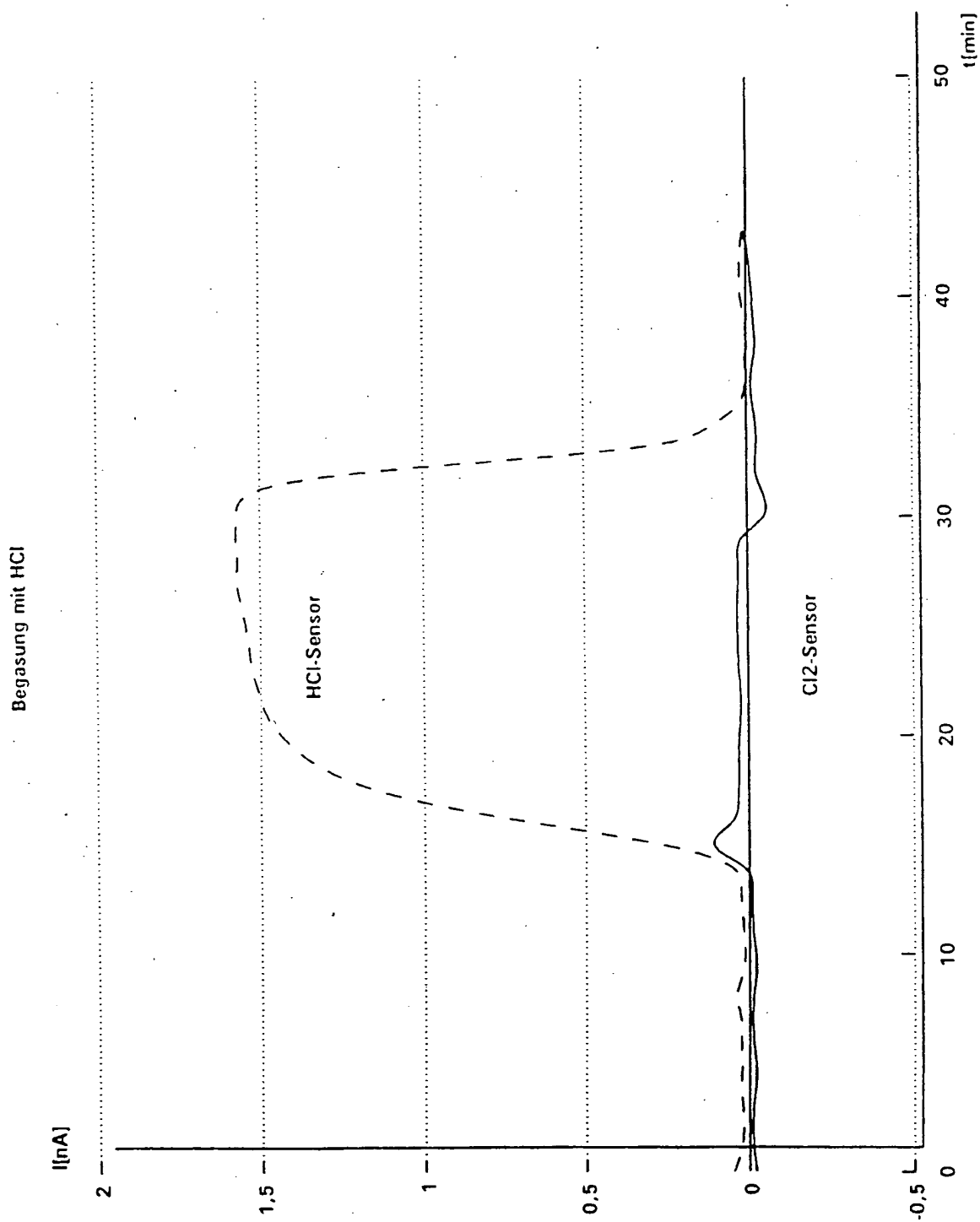


FIG. 8

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)